

**VACUUM ULTRAVIOLET -EXCITED LIGHT -EMITTING ELEMENT**

Patent Number: JP8115673  
Publication date: 1996-05-07  
Inventor(s): HISAMUNE TAKAYUKI; OGURI YASUO; KOIKE YOSHIO; MURAKAMI YUKIO  
Applicant(s): KASEI OPTONIX CO LTD;; NIPPON HOSO KYOKAI <NHK>  
Requested Patent: ☐ JP8115673  
Application Number: JP19940250446 19941017  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01J17/04; C09K11/80  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To reduce aged deterioration of a light-emitting element in luminosity and in color so as to enhance its life by using in the light-emitting element a barium-magnesium-aluminate phosphor represented by a specific formula.

**CONSTITUTION:** A barium-magnesium-aluminate phosphor represented by the composition formula  $Ba_{1-x}E_{wx}MgAl_{10}O_{17}$  is employed in a light-emitting element. In the formula, (x) is 0.05 to 0.5. The barium-magnesium-aluminate phosphor, which is a blue-light-emitting phosphor for use in a full-color plasma display panel, greatly varies in its life characteristic depending on its composition, and aged deterioration of luminosity and changes in color with time are reduced by use of the composition represented by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-115673

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 17/04				
C 0 9 K 11/80	C P M	9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平6-250446	(71) 出願人	390019976 化成オプトニクス株式会社 東京都港区芝公園一丁目8番12号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月17日	(71) 出願人	000004352 日本放送協会 東京都渋谷区神南2丁目2番1号
		(72) 発明者	久宗 孝之 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内
		(72) 発明者	小栗 康生 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内
		(74) 代理人	弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子

(57) 【要約】

【目的】 寿命特性の改善された真空紫外線励起発光素子を提供する。

【構成】 真空紫外線領域に放電放射スペクトルを有するガス、真空紫外線励起により発光する蛍光体及び放電電極を容器に封入してなる真空紫外線励起発光素子において、組成式

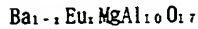
$Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$

(但し、 $x$ は  $0.05 \leq x \leq 0.5$  なる条件を満たす数である) で表されるバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体が用いられている真空紫外線励起発光素子。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空紫外線領域に放電放射スペクトルを有するガス、真空紫外線励起により発光する蛍光体及び放電電極を容器に封入してなる真空紫外線励起発光素子において、組成式



(但し、 $x$ は  $0.05 \leq x \leq 0.5$  なる条件を満たす数である)で表されるバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を用いられていることを特徴とする真空紫外線励起発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は真空紫外線励起発光素子に関し、より詳しくは特定の蛍光体を用い、真空紫外線により励起して発光させる構造を有する真空紫外線励起発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、希ガス放電により放射される真空紫外線によって蛍光体を励起して発光させる構造を有する真空紫外線励起発光素子の開発が盛んに行われている。その一例がプラズマディスプレイパネル(以下「PDP」という。)の開発である。PDPは多数の狭い放電空間(以下「表示セル」という。)をマトリクス状に配置して構成した表示素子であり、各表示セル内には放電電極が設けられており、各表示セルの内壁には蛍光体が塗布されており、各表示セルの内部にはHe-Xe、Ne-Xe、Ar等の希ガスが封入されている。電極に電圧を印加することにより表示セル内に希ガス放電が起こり、真空紫外線が放射される。この真空紫外線により蛍光体が励起され、可視光を発する。表示素子の所定位置の表示セルの蛍光体の発光によって画像が表示される。各表示セルに用いられる蛍光体としてそれぞれ赤、青又は緑に発光する蛍光体を用い、これらをマトリクス状に塗り分けることにより、フルカラーの表示を行うことが出来る。これがフルカラーPDPである。

【0003】ところで、従来、赤色発光蛍光体として(Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu、緑色発光蛍光体としてZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn、青色発光蛍光体としてBaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu等を使用したフルカラーPDPが実用化している(日経マイクロデバイス編「フラットパネル・ディスプレイ」、1994年、日経BP社発行参照)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フルカラーPDPの特性を向上させるために、蛍光体の発光効率及び寿命の向上が望まれており、特に青色発光蛍光体のBaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Euは他の赤色発光蛍光体、緑色発光蛍光体に比べて発光輝度の経時劣化が大きい上に、発光色も経時変化するという欠点を持っているため、寿命の向上が強く望まれている。

【0005】本発明は上記の状況に鑑みてなされたもの

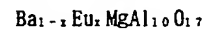
2

であり、青色発光蛍光体の発光輝度の経時劣化、並びに発光色の経時変化を抑制した真空紫外線励起発光素子を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来から使用されているフルカラーPDP用青色発光蛍光体であるバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体(BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu)の組成について鋭意検討した結果、その組成によって蛍光体の寿命特性が大きく変わること、特定組成のバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を青色発光蛍光体として用いたPDPは従来のBaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu蛍光体を用いたPDPに比べて発光輝度の経時劣化及び発光色の経時変化の両方が改善されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の真空紫外線励起発光素子は、真空紫外線領域に放電放射スペクトルを有するガス、真空紫外線励起により発光する蛍光体及び放電電極を容器に封入してなる真空紫外線励起発光素子において、組成式



(但し、 $x$ は  $0.05 \leq x \leq 0.5$  なる条件を満たす数である)で表されるバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を用いられていることを特徴とする。

【0008】該蛍光体の付活剤であるEuの濃度 $x$ は、発光強度の点から  $0.05 \leq x \leq 0.5$  なる条件を満たす数であることが実用上好ましい以下に、本発明を更に詳細に説明する。本発明の真空紫外線励起発光素子は、表示セル内に塗布される青色発光蛍光体として、例えば下記の方法で製造されるバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を用いる以外は従来の真空紫外線励起発光素子と同様に製造される。

【0009】本発明で用いるバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体は、例えば次のようにして合成することができる。即ち、蛍光体原料として、(1)酸化バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウム等のバリウム化合物、(2)酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム等のユーロピウム化合物、(3)酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、及び(4)酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物を所定量秤量し、これにフッ化バリウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム等のフラックスを配合し、これらの原料混合物を十分に混合する。得られた原料混合物を坩堝に充填し、還元性雰囲気中で、1200~1700℃で2~40時間かけて1回以上焼成する。還元性雰囲気を得る方法として、原料混合物の充填された坩堝をカーボンの充填された坩堝内に埋め込む方法、黒鉛の塊や、ヤシガラ等の炭素質を原料の充填された坩堝内に入れる方法等がある。還元性をより確実にするために、更にこれらの坩堝を窒素あるいは窒素-水素の雰囲気中で焼成しても良い。又これ

3

らの雰囲気中に水蒸気が含まれていても良い。焼成を終えた焼成物に分散、水洗、乾燥、篩い分け等の処理を行うことによって、本発明で用いる青色発光のバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を得ることができる。

【0010】上記の方法で製造したバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を、例えばPDPの表示セルに厚膜印刷等で塗布し、ベーキングした後、真空紫外線領域に放電放射スペクトルを有するガス、例えばHe-Xe、Ne-Xe、Ar等の希ガスを数百 Torr 封入する事で本発明の真空紫外線励起発光素子を製造することができる。

【0011】以下に、実施例により本発明を説明する。

【0012】

【実施例】

実施例

BaCO <sub>3</sub>	0.9 mol
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 mol
3MgCO <sub>3</sub> · Mg(OH) <sub>2</sub>	0.25 mol
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ガンマタイプ)	5.0 mol
AlF <sub>3</sub>	0.01 mol

上記の諸原料を上記の量で混合し、坩堝に充填し、更に黒鉛を原料の上に乗せ、蓋をして水蒸気を含んだ窒素雰囲気中で最高温度1450℃で、室温からの昇降温時間を含めて11時間かけて一次焼成した。

【0013】次に、黒鉛を除き、焼成粉を粉碎、篩い分けし、再度坩堝に充填し、蓋をして水蒸気を含んだ窒素-水素混合雰囲気中で最高温度1450℃で、室温からの昇降温時間を含めて11時間かけて二次焼成を行った。次いで、焼成粉に対して分散、洗浄、乾燥、篩い分けの処理を行い、組成式がBa<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>MgAl<sub>1.4</sub>O<sub>2.3</sub>で表される2価のユーロピウム付活青色発光バリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を得た。

【0014】この蛍光体をセルピッチ0.7mmのセルへ厚膜印刷し、515℃で10分間ベーキングして、セル内にHe-Xe (Xeの含有量10%)の希ガスを300 Torr封入し本発明の真空紫外線励起発光素子を得た。このようにして得た本発明の真空紫外線励起発光素子を100μAの定電流、Duty=1/60で駆動して発光させ、駆動開始時の発光色と発光輝度を輝度計(トプコン製BM-5)で測定したところ、発光色(CIE表色系の色度座標)はx=0.124、y=0.080であり、発光輝度は21.6cd/m<sup>2</sup>であった。

【0015】これとは別に、得られた真空紫外線励起発光素子を上記条件で連続駆動させ、フォトリソスタを用いて発光出力の経時変化を測定した。図1に本実施

4

例で得られた真空紫外線励起発光素子の駆動時間と発光出力(相対値)との相関を示す。発光出力が半分になるまでの駆動時間は1091分であった。また、駆動開始から1817分後の発光色を測定したところ、x=0.131、y=0.095であり、発光色は駆動開始時と1817時間後とで大きな変化はなかった。

【0016】比較例

BaCO <sub>3</sub>	0.9 mol
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05 mol
3MgCO <sub>3</sub> · Mg(OH) <sub>2</sub>	0.25 mol
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ガンマタイプ)	7.0 mol
AlF <sub>3</sub>	0.014 mol

上記の諸原料を上記の量(即ち、化学量論的に組成式Ba<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>MgAl<sub>1.4</sub>O<sub>2.3</sub>で表される混合比)で用いる以外は実施例と同様にして処理して2価のユーロピウム付活青色発光バリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を得た。

【0017】このようにして得た蛍光体を用いる以外は実施例と同様にして真空紫外線励起発光素子を製造した。このようにして得た比較例の真空紫外線励起発光素子を、実施例の真空紫外線励起発光素子の場合と同様にして駆動し、発光させ、駆動開始時の発光色と発光輝度を測定したところ、発光色(CIE表色系の色度座標)はx=0.130、y=0.093であり、発光輝度は22.1cd/m<sup>2</sup>であった。

【0018】これとは別に、得られた比較例の真空紫外線励起発光素子を連続駆動させ、フォトリソスタを用い、上記実施例と同様にして発光輝度の経時変化を測定した。図1に本比較例で得られた真空紫外線励起発光素子の駆動時間と発光出力(相対値)との相関を示す。発光出力が半分になるまでの駆動時間は460分であり、実施例の真空紫外線励起発光素子に比べ半分以下の時間であった。また、駆動開始から1231分後の発光色を測定したところ、x=0.181、y=0.169であり、駆動開始初期に比べて発光色が大きく変化していた。

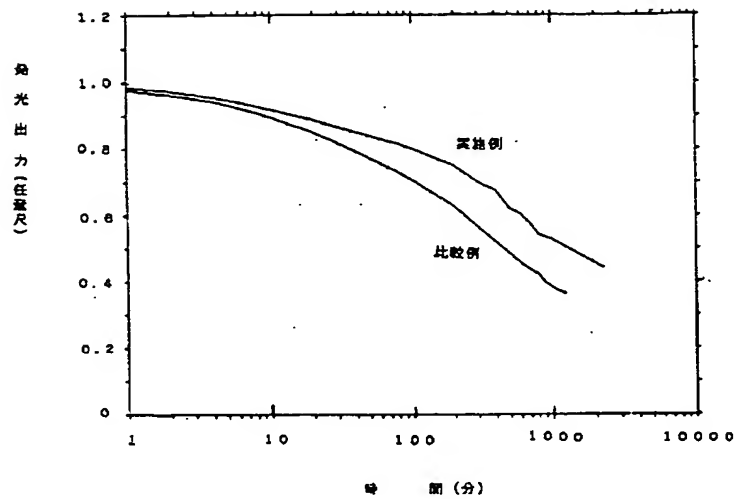
【0019】

【発明の効果】本発明によれば、経時的な発光輝度の低下並びに発光色の変化の少ない真空紫外線励起発光素子が得られ、従来のものに比べて寿命特性の良好なカラーPDPを提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の真空紫外線励起発光素子と従来の真空紫外線励起発光素子の発光輝度の経時変化を例示するグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小池 純郎  
 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放  
 送協会 放送技術研究所内

(72)発明者 村上 由紀夫  
 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放  
 送協会 放送技術研究所内